

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-117117

(P2000-117117A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークシート (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 1 2
C 0 4 B 22/06		C 0 4 B 22/06	Z 4 G 0 6 9
28/02		28/02	
// C 0 4 B 103:60			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-289605

(22) 出願日 平成10年10月12日 (1998. 10. 12)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町 1丁目5番1号

(72) 発明者 神谷 清志

埼玉県大宮市北袋町 1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社セメント研究所内

(72) 発明者 村田 義彦

埼玉県大宮市北袋町 1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社セメント研究所内

(74) 代理人 100086911

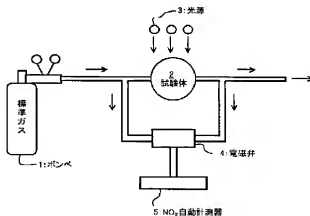
弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒材料

(57) 【要約】

【課題】 光触媒性能及びその経年持続性に優れた光触媒材料を提供する。

【解決手段】 セメント100重量部と比表面積20～300m²/gの酸化チタン10～150重量部とが均一に混合されてなる光触媒材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セメント100重量部と比表面積 $20 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化チタン $10 \sim 150$ 重量部とが均一に混合されてなることを特徴とする光触媒材料。

【請求項2】 セメントと酸化チタンとの合計100重量部に対して、攪水剤を0.1～10重量部含むことを特徴とする請求項1に記載の光触媒材料。

【請求項3】 セメントと酸化チタンとの合計100重量部に対して、流動化剤を0.1～10重量部含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒材料。

【請求項4】 セメントと酸化チタンとの合計100重量部に対して、細骨材を50～300重量部含むことを特徴とする光触媒材料。

【請求項5】 セメントと酸化チタンとの合計100重量部に対して、ボゾラン物質を20～200重量部含むことを特徴とする光触媒材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセメントと酸化チタンとが混合されてなる光触媒材料に係り、特に、酸化チタンによる光触媒性能及びその持続性に優れた光触媒材料に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンの光触媒性能を利用して大気中又は水中の汚染物質を除去する技術は既に実用化されており、例えば、特開平7-171408号公報には、酸化チタン等の光触媒をセメント等の結合材で固化させた光触媒材料が提案されている。また、特開平9-268509号公報には基層と表層の二層構造のコンクリート製品の表層部に酸化チタンを混合させたものが提案されている。

【0003】このうち、特開平7-171408号公報に記載される実施例では、酸化チタン、セメント及び水を一度に混合して塗材としている。また、特開平9-268509号公報をはじめとして、従来の光触媒セメント製品では、結合材であるセメントと光触媒の酸化チタンとを混合するに当り、通常のモルタルミキサ又はコンクリートミキサでセメントと酸化チタン或いは更に骨材を予備混合した後、水を加えて混練し、モルタル又はコンクリートを得、さらに流し込み成形、即脱成形、プレス成形などによる成形を行い、養生して製品としている。

【0004】なお、特開平10-180095号公報では、セメントと酸化チタンからなる光触媒吹き付け材料に炭酸カルシウム微粉を添加することで、吹付け材の流動性を高める技術が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなミキサを用いる従来の混合方法では比較的低速で攪拌混合するものであるため、通常使用されるモルタルミ

キサやコンクリートミキサは超微粉の粉体である酸化チタンを均一に分散混合することができないという問題点があった。そして、酸化チタンが均一に分散されないことにより、得られた製品は酸化チタンによる光触媒機能が十分発揮されないものとなっていた。

【0006】酸化チタンの分散を良くするためには予備混合時間や混練時間の延長が有効であるが、単に混合しない混練時間を延長しても、多くの場合、光触媒機能、特に光触媒機能の経年持続性を向上させることはできず、しかも、この場合には、混合しない混練時間の延長により製品の生産性が著しく低下するという問題点があった。

【0007】また、特開平10-180095号公報のものでは、微粉の炭酸カルシウムを添加するので、光触媒表面が緻密となり十分な有害物質の吸着効果が得られない。

【0008】本発明は上記従来の問題点を解決し、光触媒性能及びその経年持続性に優れた光触媒材料を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の光触媒材料は、セメント100重量部と比表面積 $20 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化チタン $10 \sim 150$ 重量部とが均一に混合されてなることを特徴とする。

【0010】本発明の光触媒材料は、セメントと比表面積 $20 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の微粒状酸化チタンとが均一な分散混合状態とされているため、光触媒性能、特にその経年持続性に優れる。

【0011】本発明の光触媒材料は、更に、セメントと酸化チタンとの合計100重量部に対して、

攪水剤 0.1～10重量部

流動化剤 0.1～10重量部

細骨材 50～300重量部

ボゾラン物質 20～200重量部

を含むものとする。攪水剤の配合によりエフロレンスを抑制することができ、また、流動化剤の配合により成形作業性が向上し、機能性がより一層高められる。また、細骨材の配合で光触媒機能を有するモルタル材料が提供される。また、ボゾラン物質の配合で有害物質の除去性能が向上する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0013】本発明の光触媒材料は、セメントと酸化チタンとが均一に混合されてなるものである。

【0014】本発明において、セメントとしては特に制限はなく、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、中熱ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、高がセメント、フライアッシュセメント、シリカセメン

ト、白色ポルトランドセメント、超硬セメント、油井セメント、低発熱セメント、アルミナセメント等の1種又は2種以上を用いることができる。

【0015】また、酸化チタンとしては、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸、含水酸化チタン、水酸化チタン等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0016】この酸化チタンの粒径が過度に大きくなると小さくても均一分散性が損なわれ、また、過度に大粒径のものは、表面積が小さいことにより光触媒効果にも劣るものとなることから、酸化チタンとしては比表面積 $20 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $30 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものを用いる。

【0017】また、酸化チタンの配合量が少な過ぎると十分な光触媒性能を得ることができず、多過ぎると成形性等が損なわれるため、酸化チタンの配合量はセメント100重量部に対して10～150重量部、好ましくは20～70重量部とする。

【0018】本発明の光触媒材料は、前述の如く、攪拌剤、流動化剤を含むものであっても良く、攪拌剤としては、シリコン系、変性シリコン系、ポリウレタン系、特殊変性ポリエステルの共重合体、ステアリン酸樹脂、パラフィン樹脂、活性金属塩、脂肪酸塩等の粉末攪拌剤が好適である。攪拌剤の配合量は少な過ぎると十分な添加効果が得られず、多過ぎてもそれ以上の効果の向上は望めず、徒に材料コストが高騰することから、攪拌剤の配合量はセメントと酸化チタンとの合計100重量部に対して0.1～10重量部とするのが好ましい。

【0019】また、流動化剤としては、ナフタレンスルホン酸系、メラミン系等の粉末状の流動化剤が好適である。流動化剤についても上記と同様な理由から、その配合量はセメントと酸化チタンとの合計100重量部に対して0.1～10重量部とするのが好ましい。

【0020】更に、本発明の光触媒材料は、高炉スラグ微粉末、シリカフューム、ケイソウ土、フライアッシュ、シリカ微粉末、珪酸白土、活性ゼオライト、天然ゼオライト等のポロラン物質を、セメントと酸化チタンとの合計100重量部に対して20～200重量部含有していても良く、これにより、セメント硬化体が多孔体となり吸着特性が増し、有害物質を吸着しやすくなる為、 NO_x 除去性能が向上する。

【0021】また、本発明の光触媒材料は、セメントと酸化チタンとの合計100重量部に対して50～300重量部の細骨材、例えば、珪砂、海砂、山砂、砕砂等を配合したモルタル材料であっても良い。また、バーライトやシラスパルーン等の軽骨材であってもよい。なお、この場合、珪砂等の細骨材は、その粒度が、目開き5mmの篩通過量85%以上であることが望まれる。

【0022】ところで、本発明の光触媒材料は、その構成成分のうち、少なくともセメントと酸化チタンとが均

一に混合された状態であることを特徴とする。本発明における「均一混合状態」とは、水と混練した状態において、電子顕微鏡で観察した際に各粉体粒子が均一に分散している状態であって、このような均一混合状態は、例えば、次のような混合条件で混合した場合に達成することができる。

【0023】〔セメントと酸化チタンのみを混合する場合〕回転数500～2000回/分程度の高速攪拌型ミキサで2分以上、好ましくは5～10分

〔セメントと酸化チタンと細骨材、その他を混合する場合〕回転数500～2000回/分程度の高速攪拌型ミキサで2分以上、好ましくは5～10分

本発明の光触媒材料は、予めセメントと酸化チタン、或いは更に攪拌剤や流動化剤、更には細骨材が均一に混合された状態での製品として出荷されるため、現場施工やブロック等の製造に当っては、必要に応じて細骨材を添加して軽く混合した後、水を添加して混練するのみで良く、現場作業性、生産性は大幅に改善される。

【0024】このような本発明の光触媒材料を使用して製造される光触媒セメント製品は、光触媒機能によって NO_x や SO_x などの大気中の有害物質の分解除去、メチルメルカプタン、ホルムアルデヒド、メタンガス、アンモニアなどの悪臭物質の消臭、水栓汚染物質であるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロフェノールなどの分解といった高い光触媒機能を長期間において維持することができる、その工業的な価値は極めて高い。

【0025】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0026】実施例1～3

普通ポルトランドセメント（三菱マテリアル（株）製）50重量部と酸化チタン（アナターゼ型、比表面積 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ ）50重量部を高速攪拌型ミキサ（レディゲミキサ、松坂貿易社製、形式：FM130、回転数1200回転/分）で表1に示す時間混合した。なお、以下この混合を「高速混合」と称す。得られた混合物100重量部に細骨材として4号珪砂200重量部を加えてホバートミキサ（丸東製作所製、形式：C138A、回転数：140回転/分）で3分間混合（以下、「低速混合」と称す。）した後、55重量部の水を加え、3分間混練した。なお、このとき、粉体の混合状態を調べるために、得られたモルタルを走査型電子顕微鏡で観察した。

【0027】得られたモルタルを型枠に流し込み、 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の成形体を作製した。この成形体を湿気養生した後、図1に示す NO_x 除去性能測定装置により、試験体の NO_x 除去性能を測定した。この NO_x 除去性能測定装置は、 NO_x を含有する標準ガスをボンベ1から試験体2に送り、試験体2に光源3の光を照

射して、電磁弁4の切り換えにより、試験体2に接触する前後のガス中の NO_x 濃度を NO_x 自動計測器5で測定して NO_x 除去率を求めるものである。

【0028】また、試験体を屋外に1年間暴露した後、同様にして NO_x 除去率を測定した。

【0029】モルタルの粉体分散性の観察結果、試験体の NO_x 除去率（初期及び1年後）の測定結果を表1に示す。

【0030】比較例1～3

*

例	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
高速混合時間(分)	5	10	15	なし	なし	なし
低速混合時間(分)	3	3	3	3	10	15
水投入後混練時間(分)	3	3	3	3	10	15
現場での合計混合時間(分)	6	6	6	6	20	30
モルタルの分散性	良好	良好	良好	酸化チタンが凝集	酸化チタンが凝集	良好
NO_x 除去率(%)	初期	95	94	94	83	90
	1年後	85	85	86	70	79

【0032】表1より明らかなように、高速混合により酸化チタンを均一に分散させた実施例1～3では、いずれも高い NO_x 除去性能を示し、その経年劣化も小さいものであった。これに対して、高速混合を行わない比較例1～3では、混合時間を長くすることにより、 NO_x 除去性能の向上は認められるが、実施例のものに比べて劣り、経年劣化も大きい。

【0033】実施例4～8

酸化チタンを含有する表層モルタルと酸化チタンを含有しない基層コンクリートの2層から構成される即脱成形のコンクリートブロックを製作した。

【0034】まず、ポルトランドセメント100重量部、砕石170重量部、砂240重量部及び水31重量部を配合して混練し、基層コンクリートとした。

【0035】別に、表2に示すセメント50重量部と、酸化チタン（アナターゼ型、比表面積 $230\text{ m}^2/\text{g}$ ）50重量部と4号珪砂320重量部を高速攪拌型ミキサ（レディゲミキサ、松坂貿易社製、形式：FM130、回転数1200回転/分）で5分間高速混合し、混合物を得た。なお、実施例8では、更に、シリコン系撥水剤（アクアシール10PS：住友精化社製）を1.0重量部添加したものとした。この混合物100重量部に水を※

*実施例1～3において、高速攪拌型ミキサによる高速混合を行わず、セメント、酸化チタン及び珪砂をホバートミキサで表1に示す時間低速混合した後、水を加えて表1に示す時間混練したこと以外は同様にしてモルタルの製造、成形を行い、同様にモルタルの粉体分散性、試験体の NO_x 除去率を調べ、結果を表1に示した。

【0031】

【表1】

※5重量部加え、ホバートミキサ（丸東製作所製、形式：C138A、回転数：140回転/分）で3分間低速混合して表層モルタルとした。

【0036】 $10\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ の型枠に基層コンクリートを入れ、加圧振動成形した後、その上に表層モルタルを投入し、上に型枠を置いた後、同様に加圧振動成形（加圧力 0.5 kg/cm^2 、振動数 3140 rpm 、振幅 1.5 mm 、加圧振動時間3秒間）を行った後養生し、縦 20 cm 、横 10 cm 、高さ 6 cm の試験体ブロックを得た。このブロックの表層部分の厚みは 7 mm であった。

【0037】得られた試験体について、実施例1と同様にして NO_x 除去性能を調べ、結果を表2に示した。

【0038】比較例4

実施例4において、表層モルタルの調製に当り、高速混合を行わず、セメント、酸化チタン及び珪砂をホバートミキサで10分低速混合した後、水を加えて更に3分間混合したこと以外は同様にして試験体を製造し、同様に NO_x 除去性能を調べ、結果を表2に示した。

【0039】

【表2】

例	実 施 例					比較例
	4	5	6	7	8	4
セメントの種類	普通 ポルトランド セメント	高炉セメント B種	7Aミナセメント	白色セメント	普通 ポルトランド セメント	普通 ポルトランド セメント
撥水剤の有無	無	無	無	無	有	無
NO _x 除去率(%)	初期	98	94	92	95	90
	一年後	88	90	90	87	91
						72

【0040】表2より明らかなように、実施例4～8においては、いずれも高いNO_x除去性能を示した。一方、比較例4においては、初期においても経年においてもNO_x除去性能が劣る。

【0041】なお、実施例4において、予め表層モルタルのセメント、酸化チタン及び珪砂を高速混合した製品を用い、比較例4との混合作業時間の比較から生産性を調べたところ、表3に示す如く、実施例4では比較例4に比べて生産性は約30%向上することがわかる。

【0042】

【表3】

例		実施例4	比較例4
現場 混合 時間	粉体混合時間(分)	—	10
	水添加後の混練時間(分)	3	3
	合計(分)	3	13
1日あたりの混練回数(回)		28	21
1日あたりの製品製造量(m ³)		1200	900

*

*【0043】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、光触媒性能及びその持続性が著しく良好で、セメント製品の生産性の向上にも有効な光触媒材料が提供される。

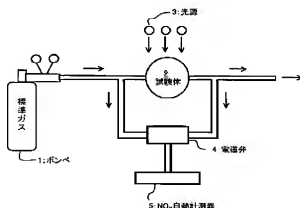
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で用いたNO_x除去性能測定装置を示す構成図である。

【符号の説明】

- 1 ポンプ
- 20 試験体
- 3 光源
- 4 電磁弁
- 5 NO_x自動計測器

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田原 英男
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社セメント研究所内

(72)発明者 山田 裕
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社セメント研究所内

F ターム (参考) 4G012 MA00 PB03
4G069 A408 BA48A BC50A BC50B
CA12 CA13 CA17 DA05

PAT-NO: JP02000117117A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000117117 A
TITLE: PHOTOCATALYTIC MATERIAL
PUBN-DATE: April 25, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAMIYA, KIYOSHI	N/A
MURATA, YOSHIHIKO	N/A
TAWARA, HIDEO	N/A
YAMADA, YUTAKA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI MATERIALS CORP	N/A

APPL-NO: JP10289605
APPL-DATE: October 12, 1998

INT-CL (IPC): B01J035/02 , C04B022/06 ,
C04B028/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a productivity of a cement product while photocatalytic performance and its durability are made excellent by a method wherein a specific amount of cement and titanium oxide are uniformly mixed to prepare

a photocatalytic material.

SOLUTION: A photocatalytic material wherein a photocatalytic performance owing to titanium oxide and its endurance are excellent, comprises by mixing uniformly 100 pts.wt. of cement and 10 to 150 pts.wt. of titanium oxide of 20 to 300 m²/g in specific surface area. As the cement, it is not especially limited, and common Portland cement, high-early-strength Portland cement, or the like may be used, and as the titanium oxide, anatase-type titanium dioxide, rutile-type titanium dioxide or the like are mentioned. A photocatalytic cement product to be manufactured from such the photocatalytic material can maintain for a long period of time high photocatalytic performance such as removal by decomposition of hazardous material in atmosphere such as NO_x or the like by the photocatalytic performance, deodorizing of malodorous substance such as ammonia or the like, and decomposition of trichloroethylene or the like being a faucet contaminant.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO